

文章编号:1006-9941(2023)07-0679-09

## Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药的低湿热老化机制

彭伟<sup>1,2</sup>,胡遵健<sup>1,2</sup>,赵川德<sup>2</sup>,孙毅<sup>1</sup>,徐瑞娟<sup>2</sup>,王新锋<sup>2</sup>

(1.西南科技大学材料与化学学院,四川绵阳621010;2.中国工程物理研究院化工材料研究所,四川绵阳621999)

**摘要:** 为了研究铝粉/锆粉/高氯酸钾(Al/Zr/KClO<sub>4</sub>)点火药的低湿热老化机制,将Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药在85,71,60℃和50℃下分别进行加速老化,利用热分析技术、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜-X射线能谱(SEM-EDS)分析了低湿条件下Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药热分解性能和表面元素与形貌随着温度和时间的变化。结果表明,在加速老化时,随着老化时间的增加,KClO<sub>4</sub>晶体表面部分分子降解生成KClO<sub>3</sub>和KCl,Zr表面在热的作用下进一步氧化生成ZrO<sub>2</sub>,Al未见明显变化,同时,各组分表面形貌未发生变化。Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药热分解活化能和热焓值随着老化时间的增加呈现下降趋势,与未老化的点火药相比,85℃老化160d活化能降低了29.57 kJ·mol<sup>-1</sup>,热焓值降低了160 J·g<sup>-1</sup>。以反应速率、热焓值、各组分表面元素参量拟合获得了点火药老化机理函数,发现反应速率、Zr的氧化和KClO<sub>4</sub>降解能反映出点火药低湿热老化时的时间和温度效应。老化机理函数为n级反应,老化过程为Zr的氧化和KClO<sub>4</sub>降解,Zr的氧化速率和程度大于KClO<sub>4</sub>降解,老化活化能在95.86~128.90 kJ·mol<sup>-1</sup>。

**关键词:** 热老化;Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药;热分解;表面元素分析,老化机制

中图分类号:TJ55;O643

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2023097

## 0 引言

电爆管作为一类重要的火工品,电热桥丝通电后产生热量,诱导点火药分解和燃烧,并迅速产生大量的热量和气体,实现起爆、点火和分离等功能,广泛地应用于航天领域及武器装备系统<sup>[1-3]</sup>。点火药通常由燃料及氧化剂构成,为了提高能量输出性能,一般采用高反应活性、高体积热值的金属粉为燃料<sup>[4-9]</sup>,采用热稳定性好,含氧量高的氯酸盐或硝酸盐作为氧化剂<sup>[10-13]</sup>。铝粉/锆粉/高氯酸钾混合物(Al/Zr/KClO<sub>4</sub>)作为一种具有良好点火温度和热稳定性的点火药,在电爆管中已有应用<sup>[14]</sup>。

电爆管的储存时间长,因环境因素的影响点火药不可避免地会发生老化。物理化学性质的改变导致点火药的性能下降甚至发生点火失效<sup>[15]</sup>。目前对Al/Zr/

KClO<sub>4</sub>的老化研究尚未见公开报道,针对KClO<sub>4</sub>与金属混合二元组分有少量文献进行报道。Kan G等<sup>[15]</sup>报道了Zr/KClO<sub>4</sub>或Zr/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在各种老化条件下的点火和燃烧行为,发现自然老化后它们的点火温度高于1250℃,点火延迟时间因老化增加了约280ms。William B等<sup>[16]</sup>发现Zr/KClO<sub>4</sub>的老化降低了起始分解温度。Juyoung O等<sup>[17]</sup>对湿热条件下Zr/KClO<sub>4</sub>的老化研究发现,湿度引起了Zr的氧化及预分解产物的形成,降低了反应热焓。Kim K M等<sup>[18]</sup>进一步发现Zr的氧化还会降低Zr/KClO<sub>4</sub>的火焰温度。Byung H H等<sup>[19]</sup>发现自然老化过程中,湿度降低了Zr表面氧化层的密度,加深了Zr的氧化程度,促使ZrO<sub>2</sub>的形成。Han B等<sup>[20]</sup>进一步研究发现自然老化过程中的Zr-Ni合金表面氧化会导致内应力不均匀和裂纹,促进合金的进一步氧化。由于电爆管制造工艺的改进有效阻止了点火药在高湿环境的暴露<sup>[21]</sup>,减少了湿度对点火药的影响,因此,温度成为了点火药在储存与使用中老化的主要影响因素,而目前关于温度对Al/Zr/KClO<sub>4</sub>的老化研究鲜有报道。

为此,本研究在相对湿度(RH)<10%下,对Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药进行了85,71,60℃和50℃不同时间的

收稿日期:2023-05-06;修回日期:2023-06-27

网络出版日期:2023-06-30

作者简介:彭伟(1996-),男,在读硕士研究生,主要从事含能材料热分析研究。e-mail:1621567232@qq.com

通信联系人:孙毅(1986-),女,讲师,主要从事含能材料光/热分解机理研究。e-mail:hmily-sunny@163.com

引用本文:彭伟,胡遵健,赵川德,等. Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药的低湿热老化机制[J]. 含能材料,2023,31(7):679-687.PENG Wei, HU Zun-jian, ZHAO Chuan-de, et al. Low Hygrothermal Aging Mechanism of Al/Zr/KClO<sub>4</sub> Ignition Agent[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(7):679-687.

老化,利用热分析、XPS及SEM-EDS等技术手段,通过考察低湿热老化后Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药的热分解性能、表面形貌和元素含量,研究其老化中的化学机理,并进一步通过反应速率、热焐值、各组分元素等参量的变化拟合热老化动力学模型,获得了活化能等相关参数,从动力学角度进一步阐述了老化过程。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂与仪器

铝粉,纯度≥99.8%,平均粒径5 μm,阿拉丁试剂公司;锆粉,阿拉丁试剂公司;KClO<sub>4</sub>,分析纯,纯度≥99.8%,成都科隆化学有限责任公司。

同步热分析仪(TG/DSC),NETZSCH STA 449F3,德国耐驰公司;扫描电子显微镜(SEM),TM4000日立公司,X-射线能谱仪(EDS),Quantax75型,BRUKER公司;X-射线光电子能谱仪(XPS),赛默飞公司。

### 1.2 实验过程

将Al,Zr,KClO<sub>4</sub>混合置于密封罐中,在室温条件下控制相对湿度低于10%,85℃加速老化至28,70,145 d和160 d,71℃下老化至63,130,160 d和258 d,在60℃老化96,130,258,399,438 d和469 d,50℃老化96,130,258,539,578 d和609 d。

由于85℃老化后的点火药性能变化最明显,因此研究对老化前的Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药及85℃下不同老化时间(28,70,145 d和160 d)的Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药进行了热分析、表面形貌和元素研究。

用同步热分析仪以5,10,15℃·min<sup>-1</sup>和20℃·min<sup>-1</sup>升温速率,以50 mL·min<sup>-1</sup>的氮气吹扫,对85℃的老化前后的Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药进行热分析测试。

利用XPS检测点火药老化的化学组分变化XPS真空压力10<sup>-5</sup> torr,Al Kα为射线源,对Zr,Cl,Al元素进行分析。通过SEM-EDS在加速电压5 kV,放大倍数在2000倍时对85℃老化样品进行表面形貌-元素分析测试。

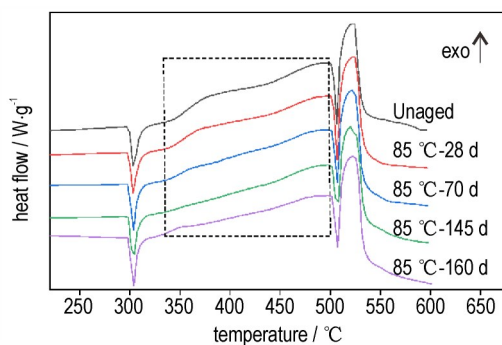
## 2 结果与讨论

### 2.1 老化时间对Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药的热分解的影响

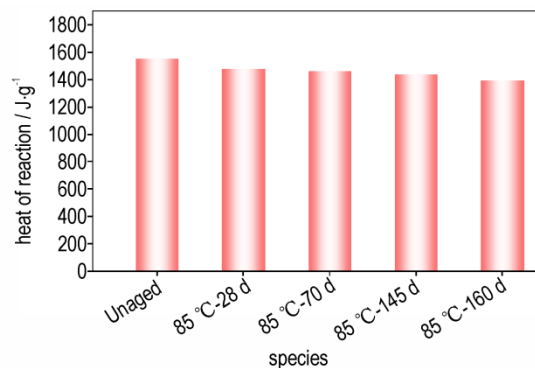
对老化前的Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药及85℃下不同老化时间(28,70,145 d和160 d,升温速率为10℃·min<sup>-1</sup>)的Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药进行了DSC测试,得到了老化前和不同老化时间下Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药的DSC曲线,并将DSC曲线积分得到其反应热,结果如图1所示。

由图1a可以看出,老化前(303℃),Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药出现了KClO<sub>4</sub>晶型转变对应的吸热峰,晶型转变后在340~500℃的温度范围内出现了缓慢放热,这是由于KClO<sub>4</sub>在此温度范围内发生了少量的分解,与Zr发生了反应<sup>[17,19]</sup>。当温度升至507℃时,剩余的KClO<sub>4</sub>开始熔化,随后KClO<sub>4</sub>迅速分解,分解峰温为520℃左右。随着老化时间由28 d到160 d的增长,金属Zr与KClO<sub>4</sub>在340~500℃温度范围内的放热峰逐渐减弱,特别是老化至160 d放热峰减弱效果尤其明显。KClO<sub>4</sub>与金属反应后,未发生反应的KClO<sub>4</sub>分解峰温在520.4~522.7℃,这说明老化阻碍了金属Zr与KClO<sub>4</sub>之间的反应,老化时间越长,阻碍越明显。但是老化时间对KClO<sub>4</sub>的熔融分解峰温影响较小,老化对Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药热分解的影响主要在金属Zr与KClO<sub>4</sub>之间的反应。

研究由图1b的老化前后的Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药的反应热可以看出,老化前Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药的反应热约为1552 J·g<sup>-1</sup>,不同老化时间后的老化Al/Zr/KClO<sub>4</sub>



a. DSC curves at 10℃·min<sup>-1</sup>



b. heat of reaction

图1 老化前的Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药及85℃下不同老化时间(28,70,145 d和160 d)的Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药的热分解

Fig. 1 Thermal decomposition of unaged and aged Al/Zr/KClO<sub>4</sub> ignition agent with different aging time (28, 70, 145 d and 160 d) at 85℃

点火药为 1482~1392 J·g<sup>-1</sup>,老化使反应热减少了 70~160 J·g<sup>-1</sup>,点火药的热分解性能有所下降,这主要是由于老化使金属 Zr 产生了预氧化及氧化剂发生预分解<sup>[22]</sup>,降低了点火药的有效活性组分。

进一步研究老化后 Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药的热分解动力学,将 DSC 曲线的分解峰温代入 Kissinger 方程和 Ozawa 方程进行拟合<sup>[12]</sup>,得到活化能  $E_a$  和指前因子  $A$ ,结果见表 1。由表 1 可知,与老化前相比,Al/Zr/KClO<sub>4</sub>在老化后的热分解活化能和指前因子降低,随着老化时间的增加,热分解活化能和指前因子越来越低。

表 1 不同老化时间老化前后的 Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药的热分解动力学参数

Table 1 Thermal decomposition kinetic parameters of unaged and aged Al/Zr/KClO<sub>4</sub> ignition agent at the different aging time

system	$E_k$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	lg( $A_k/s^{-1}$ )	$R_k^2$	$E_o$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$R_o^2$
Unaged	287.64	18.60	0.9931	286.12	0.9937
85 °C-28 d	280.45	18.12	0.9969	279.27	0.9981
85 °C-70 d	265.11	17.07	0.9965	264.71	0.9979
85 °C-145 d	258.78	16.64	0.9993	258.70	0.9993
85 °C-160 d	258.07	16.59	0.9962	257.52	0.9962

Note: Subscript  $E_k$ ,  $A_k$ ,  $R_k^2$ , data obtained by Kissinger method; subscript  $E_o$ ,  $R_o^2$  data obtained by Ozawa method.

为了进一步考察老化对 Al/Zr/KClO<sub>4</sub>热分解速率的影响,将表 1 的动力学参数带入 Arrhenius 方程<sup>[17]</sup>,计算了 1000 °C 下反应深度在 0.5 时的分解速率。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_\alpha \cdot e^{\frac{-E_\alpha}{RT}} \quad (1)$$

式中, $\alpha$ 为反应深度; $t$ 为时间; $s$ ; $\frac{d\alpha}{dt}$ 为反应速率, $s^{-1}$ ;  $A_\alpha$ 为指前因子, $s^{-1}$ ;  $E_\alpha$ 为表观活化能, $kJ \cdot mol^{-1}$ ;  $R$ 为气体常数, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

计算结果如图 2 所示,由图 2 可以看出,老化前 Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药的分解速率达  $10^{30} s^{-1}$ ,老化后 Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药的分解速率达  $10^{28} s^{-1}$ ,随着老化时间的增加,反应速率下降了两个数量级。在程序升温的条件下( $10 \text{ °C} \cdot mol^{-1}$ ),85 °C 的老化对 Al/Zr/KClO<sub>4</sub>的熔融分解有轻微的影响,在 1000 °C 的高温下,老化对分解的影响被放大。这是由于老化使活化能和指前因子降低,但降低的幅度较小,根据公式 1,温度越高,反应速率常数越大,不同老化时间的点火药在 1000 °C 时的反应速率常数差距要高于程序升温速率下的熔融分解速率常数。

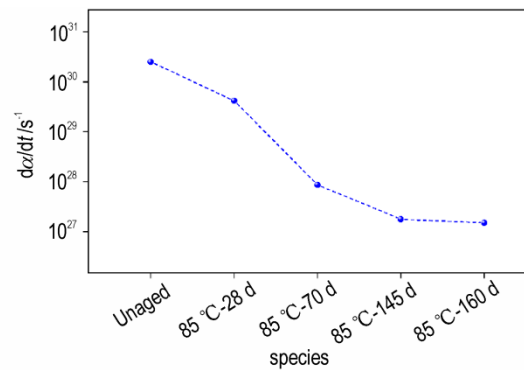


图 2 不同老化时间老化前后的 Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药在 1000 °C 下的反应速率( $\alpha=0.5$ )

Fig.2 The reaction rate of Al/Zr/KClO<sub>4</sub> ignition agent before and after aging at different aging time at 1000 °C( $\alpha=0.5$ )

## 2.2 老化时间对点火药的化学组分影响

为了研究老化对 Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药化学组分的变化,利用 XPS 对老化前及 85 °C 下老化不同时间的 Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药进行表征,结果如图 3 所示。

由图 3a 可以看出,208.7 eV 处检测到 Cl-2p<sub>3/2</sub> 结合能和 206.5 eV 处的 Cl-2p<sub>3/2</sub> 结合能,分别对应 KClO<sub>4</sub>、KClO<sub>3</sub>,198 eV 处为 KCl。对 XPS 特征峰积分,通过每种峰积分面积与总的面积之和的比值求得物质的相对含量<sup>[19]</sup>,老化前 Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药的 KClO<sub>3</sub>和 KCl 含量分别占约 24%、15%(图 3d),KClO<sub>4</sub>含量占约 60%,说明 KClO<sub>4</sub>在材料制备过程中表面就已发生了少量分解。当在 85 °C 下老化 28 d 后,KClO<sub>4</sub>的含量出现了明显的下降。同时,KCl 的含量增加了 6%,而 KClO<sub>3</sub>未发生明显的改变;随着老化时间的延长,KCl 的含量逐渐升高,KClO<sub>3</sub>的含量趋于稳定,KClO<sub>4</sub>含量下降了约 7%。由 Kurt H S 等<sup>[23]</sup>报道的 KClO<sub>4</sub>分解的两步反应可知,KClO<sub>4</sub>先分解为 KClO<sub>3</sub>,再进一步分解为 KCl,而本研究的分峰拟合的结果表明 KClO<sub>3</sub>的含量趋于稳定,没有发生明显变化,老化最终的产物为 KCl,这说明老化会导致 KClO<sub>4</sub>分解生成 KClO<sub>3</sub>,KClO<sub>3</sub>进一步分解生成了 KCl,KClO<sub>4</sub>分解生成 KClO<sub>3</sub>的速率与 KClO<sub>3</sub>分解成 KCl 的速率几乎相等。

由图 3 可以看到,Zr 化学活性较高,在室温下易发生氧化,Zr-3d<sub>3/2</sub>与 Zr-3d<sub>5/2</sub>均为 ZrO<sub>2</sub>的特征峰(图 3b),两者之间元素比例随着老化时间的变化与 Cl 元素呈现了相似的变化(图 3e)。Zr-3d<sub>5/2</sub>在老化初期阶段含量显著增加,而随着老化时间的增加,含量增幅逐渐放缓。当老化至 160 d 时,Zr-3d<sub>5/2</sub>含量出现轻微上升。Zr-3d<sub>3/2</sub>含量随老化时间的变化与 Zr-3d<sub>5/2</sub>相反。但无论哪种 ZrO<sub>2</sub>,老化后两者的特征峰信号变化均增强,



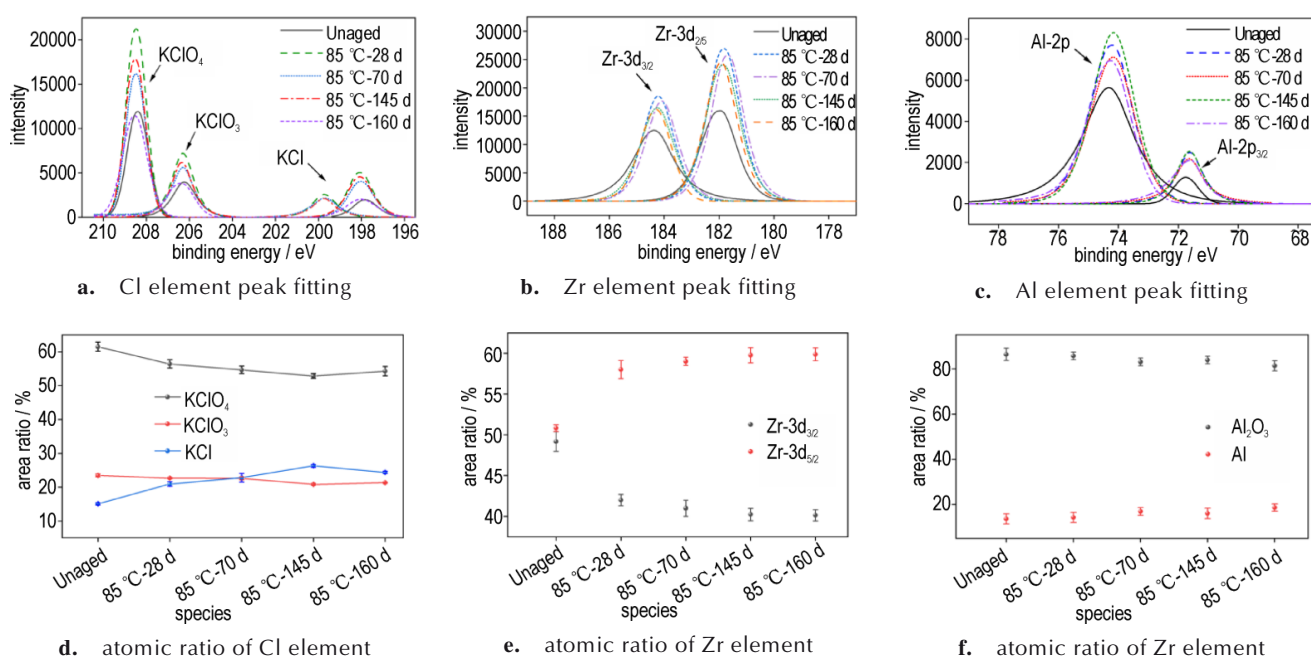


图3 不同老化时间老化前后的Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药的XPS分峰拟合

Fig.3 XPS peak fitting of unaged and aged Al/Zr/KClO<sub>4</sub> ignition agent at the different aging time

说明在85℃的热老化条件下,Zr发生了进一步氧化。图3c为Al元素的分峰拟合,71.8 eV处的Al-2p<sub>3/2</sub>为Al的特征峰,74.3 eV处Al-2p<sub>3/2</sub>对应Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的特征峰,对二者积分得到Al元素原子比例随老化时间的变化。在老化前点火药中Al含量约为23.7%,老化后Al与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量没有明显的变化(图3f)。分析认为这是由于Al表面有致密的氧化层,氧气难以透过氧化层<sup>[24]</sup>,说明Al在热老化作用下比较稳定,不会引起其化学性能的改变。

从图3中XPS分析可以看出,热老化主要影响了KClO<sub>4</sub>的分解和Zr的氧化,KClO<sub>4</sub>的分解过程为KClO<sub>4</sub>→KClO<sub>3</sub>→KCl<sup>[19]</sup>,而KClO<sub>3</sub>在分解过程中相对比较稳定,最终影响氧化剂表面的KClO<sub>4</sub>和KCl。尽管Zr在室温下表面会形成ZrO<sub>2</sub>氧化膜,但在热的作用下,仍会进一步发生氧化。

### 2.3 SEM-EDS分析

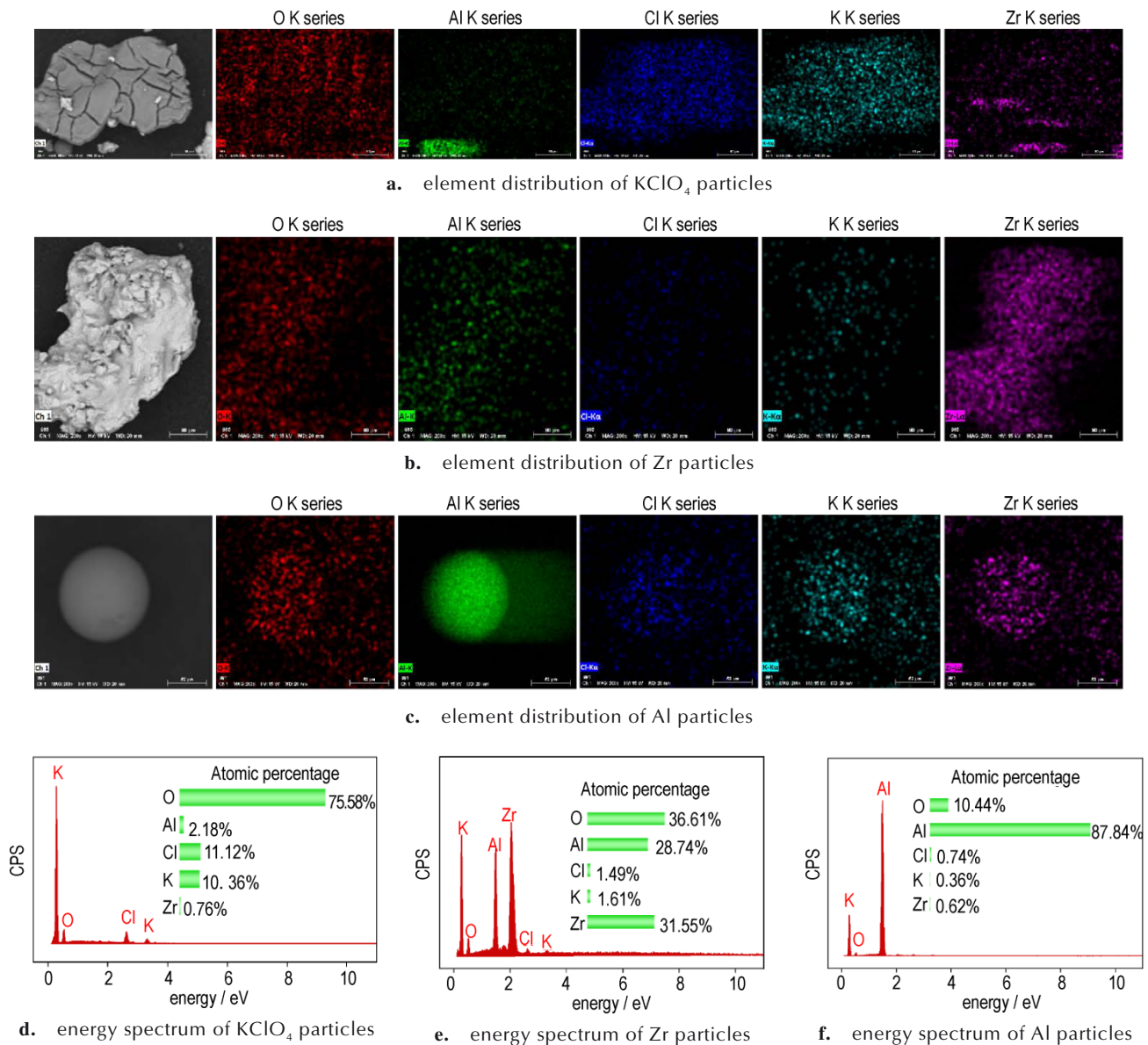
为了进一步考察老化对Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药的结构变化的影响,研究利用SEM-EDS观察KClO<sub>4</sub>、Zr及Al表面形貌及元素含量,结果如图4所示。

研究首先利用EDS识别每种颗粒的物质,图4中老化前Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药中3种组分的元素的EDS面分布图。图4a中颗粒呈现规则块状,其元素主要为O、Cl和K,含量分别为75.58%、11.12%和10.36%(图4d),可以确定在Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药三种组分中,

该颗粒为KClO<sub>4</sub>。图4b中颗粒表面呈现出凹凸不规则凸起,能谱图中元素分布有O、Zr与Al为主,其中金属元素中Zr含量占主导,原子百分比为31.55%,Zr归一化质量占比为66%,由此可推断此颗粒主要为Zr颗粒。图4c为直径约为5 μm的球状颗粒中,Al原子百分比占87.74%,由此可推断此颗粒为Al颗粒。

将SEM放大倍数调至2000倍,对85℃下不同老化时间老化前后的Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药进行了表面形貌表征,结果如图5所示。图中,P1~P5为KClO<sub>4</sub>颗粒,Z1~Z5为Zr颗粒,由图5b~5e可以看出,每个样品中有直径大小不一的球状颗粒团聚在KClO<sub>4</sub>周围,形状不规则的块状颗粒则均匀分散在这些颗粒当中。KClO<sub>4</sub>表面有少量因球状颗粒脱落而留下的凹痕;与老化前的样品一样(图5a),老化样品表面未出现明显的裂纹。说明热老化引起的分解没有对颗粒造成结构性的破坏。

由XPS分析结果可知,Al在热老化过程中组分相对比较稳定,有效活性组分没有明显改变,因此对图5中KClO<sub>4</sub>粉末和Zr粉末局部进行EDS分析,元素含量百分比如表2所示。对于KClO<sub>4</sub>粉末,老化后的Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药氧含量明显低于老化前中的氧含量,而Cl、K含量升高,氧含量在老化过程占比降低了约16%,Cl含量在增加了约6.5%,Cl含量的增幅与XPS中KClO<sub>4</sub>元素含量的变化幅度一致。而Zr颗粒中氧

图4 未老化Al/Zr/KClO<sub>4</sub>的SEM-EDS分析Fig.4 SEM-EDS analysis of unaged Al/Zr/KClO<sub>4</sub>

含量增加了13%,Zr元素含量下降20%。EDS的结果进一步证实了XPS中KClO<sub>4</sub>老化过程中的变化和Zr发生了进一步的氧化。

#### 2.4 Al/Zr/KClO<sub>4</sub>的热老化动力学

以上研究表明,Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药在低湿热老化时,组分中的KClO<sub>4</sub>和Zr会发生变化,但对于点火药的老化需要进一步明确其老化中温度和时间效应,才能支撑产品老化评估和性能提升。通过考察Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药在85℃下老化不同时间后的热分解和表面形貌及元素变化,发现在85℃老化的Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药的热分解焓、高温下分解速率(1000℃)、KClO<sub>4</sub>的降

解原子百分比随老化时间增加而下降,Zr的氧化程度随老化时间增加而增加。为了进一步研究Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药的老化温度和时间效应,使用非线性拟合方法,对老化过程中某物理量的随时间的变化进行拟合求得反应速率常数,用不同老化温度下的速率常数对Arrhenius方程<sup>[25]</sup>进行回归,具体数据采用AKTS动力学软件进行拟合,基于Al/Zr/KClO<sub>4</sub>在分解速率(1000℃),分解热焓,KClO<sub>4</sub>降解,Zr氧化,KClO<sub>3</sub>和KCl的生成分别拟合了动力学函数,拟合结果如图6所示,动力学参数则见表3。

由图6可以看出,基于以上参量拟合得到的老化

机理函数为n级反应,针对分解热焓、 $\text{KClO}_3$ 和 $\text{KCl}$ 的生成,在50,60℃和71℃老化不同时间后下降变化的规律性降低,拟合而得的动力学函数,相关系数均小于0.4,说明这些参量并不能较好的体现出

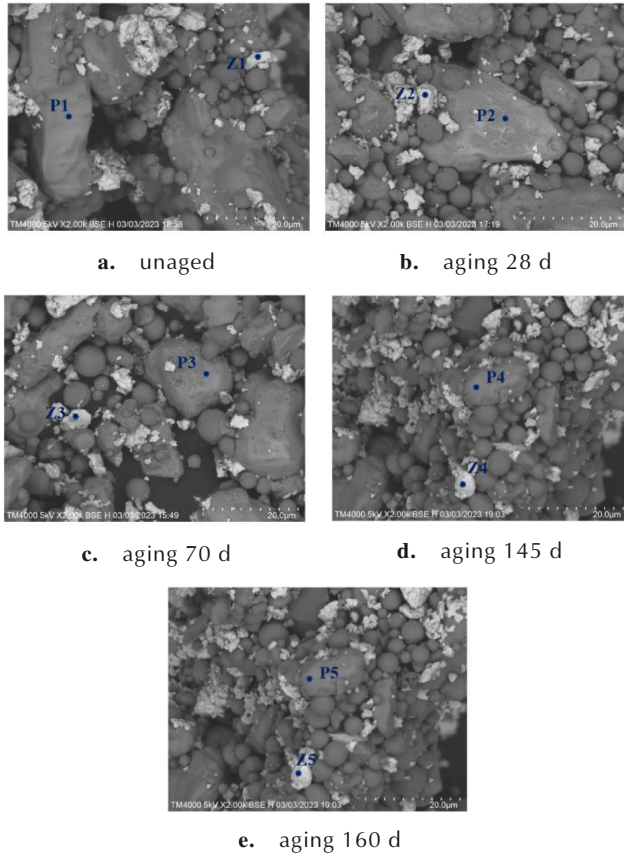


图5 不同老化时间老化前后Al/Zr/ $\text{KClO}_4$ 点火药的SEM形貌表征

Fig.5 SEM morphology characterization of Al/Zr/ $\text{KClO}_4$  ignition agent before and after aging with different aging time

表2 图5中 $\text{KClO}_4$ 和Zr粉末局部EDS分析的元素含量百分比  
Table 2 The percentage of element content in the local EDS analysis of  $\text{KClO}_4$  and Zr agents is shown in Fig.5

sample	O	Al	Cl	K	Zr
P1-unaged	78.85	0.41	11.83	8.55	0.36
P2-28 d	62.58	1.57	17.95	17.7	0.2
P3-70 d	71.32	2.51	14.36	10.51	1.3
P4-145 d	58.96	2.15	16.02	12.22	10.65
P5-160 d	62.36	5.39	18.13	13.48	0.64
Z1-unaged	55.67	4.93	1.16	1.07	37.17
Z2-28 d	59.82	13.74	2.15	1.45	22.84
Z3-70 d	80.53	5.93	7.16	5.25	1.13
Z4-145 d	57.44	6.89	16.35	7.95	11.37
Z5-160 d	68.92	12.72	0.62	0.52	17.22

Note: Spots P1, P2, P3, P4 and P5 were the domains of  $\text{KClO}_4$  particles; spots Z1, Z2, Z3, Z4 and Z5 were the domains of Zr particles

Al/Zr/ $\text{KClO}_4$ 老化时的温度和时间效应。相反基于Al/Zr/ $\text{KClO}_4$ 在分解速率(1000℃)的相关系数0.90、活化能95.86  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (图6a),基于 $\text{KClO}_4$ 降解的相关系数0.94,活化能128.90  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (图6c),基于Zr氧化的相关系数0.93、活化能117.80  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (图6d),在基于这几个参量拟合动力学模型中,相关系数均在0.90以上,说明其可较好描述Al/Zr/ $\text{KClO}_4$ 老化时的温度和时间效应,老化活化能在95.86~128.90  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内。

由图3的XPS分析结果可知,Al/Zr/ $\text{KClO}_4$ 表面在热老化的作用下,体系的 $\text{KClO}_4$ 发生了降解,同时Zr也发生了氧化。利用 $\text{KClO}_4$ 和Zr的老化动力学模拟Al/Zr/ $\text{KClO}_4$ 在不同的温度老化温度下的反应过程, $\text{KClO}_4$ 的老化动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = e^{31.13} \times e^{\frac{-128900}{8.314 \times T}} \times (1 - \alpha)^4 \quad (2)$$

Zr老化动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = e^{29.45} \times e^{\frac{-117800}{8.314 \times T}} \times (1 - \alpha)^4 \quad (3)$$

式中, $\alpha$ 为反应深度; $\frac{d\alpha}{dt}$ 为反应速率, $\text{s}^{-1}$ ;T为反应温度,K。

老化过程如图7所示。以 $\text{KClO}_4$ 表征点火药的老化,在50℃的温度下老化36d时, $\text{KClO}_4$ 降解了1.2%,60、71℃和85℃分别降解了3.0%、5.2%和7.2%。随着老化时间的延长, $\text{KClO}_4$ 老化降解速率下降,老化温度升高时,速率下降越明显。当老化时间超过5年, $\text{KClO}_4$ 老化降解趋于平缓,不同温度下的降解差异也越来越小,与初始样品相比, $\text{KClO}_4$ 降解了约8%。同样的,以Zr的氧化为参量描述Al/Zr/ $\text{KClO}_4$ 的老化,Zr氧化过程的变化趋势与 $\text{KClO}_4$ 的降解类似。50℃老化36d时,Zr的氧化百分比是 $\text{KClO}_4$ 降解的8倍,其他温度下Zr的氧化与 $\text{KClO}_4$ 的降解多8%。老化超过180d,氧化速率明显减小,温度越高,速率下降越明显。当老化时间超过5年,Zr的氧化趋于稳定,与未老化样品相比,Zr氧化了约17%。也就是说,在老化早期过程中,Zr氧化与 $\text{KClO}_4$ 降解的速率相对较快,随着老化的进行,老化速率减小,二者逐渐趋于稳定。

在GJB 736.8-90火工品试验方法中,加速老化试验温度为71℃。此温度(71℃)下Al/Zr/ $\text{KClO}_4$ 的老化机理如图8所示。由图8可以看出,老化早期,Zr颗粒在热的作用下,表面氧化层增长较快。同时, $\text{KClO}_4$



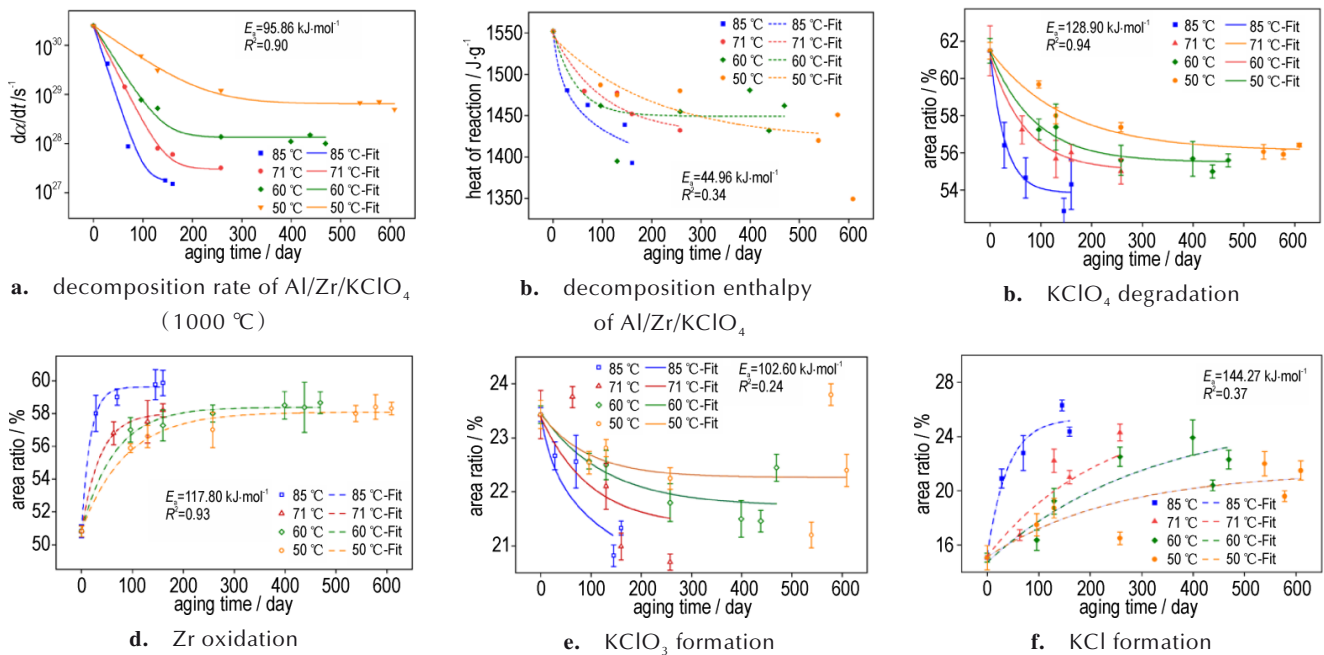


图6 Al/Zr/KClO<sub>4</sub>分解速率(1000 °C),分解热焓,KClO<sub>4</sub>老化降解,Zr氧化,KClO<sub>3</sub>和KCl生成等参量热老化动力学拟合曲线

Fig.6 Thermal aging kinetic fitting curves of Al/Zr/KClO<sub>4</sub> decomposition rate (1000 °C), decomposition enthalpy, aging degradation of KClO<sub>4</sub>, oxidation of Zr, formation of KClO<sub>3</sub> and KCl

表3 基于Al/Zr/KClO<sub>4</sub>分解速率(1000 °C),分解热焓,KClO<sub>4</sub>降解,Zr氧化,KClO<sub>3</sub>和KCl拟合的老化动力学参数

Table 3 Aging kinetic parameters based on Al/Zr/KClO<sub>4</sub> decomposition rate (1000 °C), decomposition enthalpy, KClO<sub>4</sub> degradation, Zr oxidation, KClO<sub>3</sub> and KCl content were fitted

type	$E_a$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	$\lg(A/s^{-1})$	$f(\alpha)$	$R^2$
reaction rate ( $T=1000\text{ °C}$ )	95.86	18.80	$1-\alpha$	0.90
heat of reaction	44.96	$2.94 \times 10^{-7}$	$(1-\alpha)^3$	0.34
KClO <sub>4</sub>	128.90	31.13	$(1-\alpha)^4$	0.94
Zr	117.80	29.45	$(1-\alpha)^4$	0.93
KClO <sub>3</sub>	102.60	18.66	$(1-\alpha)^2$	0.24
KCl	144.27	27.85	$(1-\alpha)^3$	0.37

Note:  $E_a$ ,  $A$ ,  $f(\alpha)$ ,  $R^2$  data obtained by Arrhenius fitting.

晶体表面快速降解成KClO<sub>3</sub>和KCl,KClO<sub>3</sub>进一步分解产生KCl,在氧化和降解过程中,Zr氧化的反应速率快于KClO<sub>4</sub>的降解速率。老化过程中,KClO<sub>4</sub>含量率先达到平衡,Zr表面继续发生缓慢的氧化,老化在6个月后趋于平缓。当老化趋于平衡,Zr氧化的反应程度高于KClO<sub>4</sub>降解的幅度。这与由的XPS分析老化过程中,Al/Zr/KClO<sub>4</sub>混合物中Al粉末无明显变化,KClO<sub>4</sub>发生了不同程度的降解,Zr被进一步氧化的结果一致。

利用GJB 736.8-90火工品试验方法,进一步评估加速老化所对应常温下的贮存时间。在GJB 736.8-90

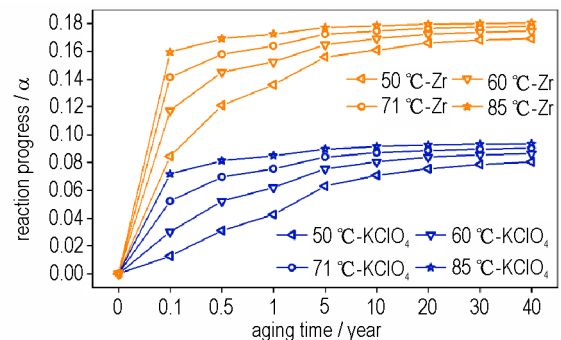


图7 Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药表面的KClO<sub>4</sub>,Zr组分在不同温度下的老化反应进程

Fig.7 The reaction process of KClO<sub>4</sub> and Zr components on the surface of Al/Zr/KClO<sub>4</sub> ignition agent at different aging temperatures

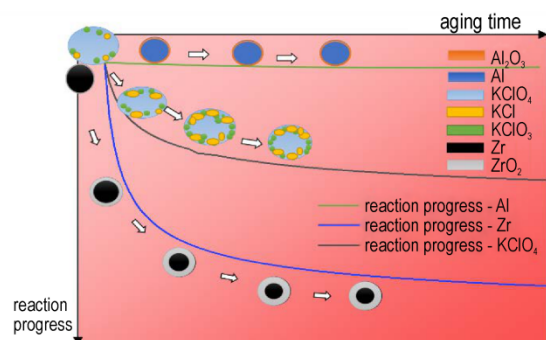


图8 Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药老化机理示意图

Fig.8 Schematic diagram of the aging mechanism of Al/Zr/KClO<sub>4</sub> ignition agent

火工品试验方法中,71 °C法中采用2.7的温度系数对应的活化能在92.36 kJ·mol<sup>-1</sup>附近,而根据阿伦尼乌斯方程和温度加速系数合并的式(4)可以看出,贮存温度和加速试验温度一定时,温度系数和活化能呈正相关,即活化能越大,加速系数也越大。将基于Al/Zr/KClO<sub>4</sub>在分解速率、KClO<sub>4</sub>的降解和Zr氧化三者的活化能代入式(4),加速试验温度取71 °C,贮存温度取21 °C,计算所得的加速温度系数分别为3.1、4.6和4.1,均高于71 °C。这说明若Al/Zr/KClO<sub>4</sub>是电爆管的关键敏感材料,采用使用2.7的加速系数的71 °C法可对装有Al/Zr/KClO<sub>4</sub>的电爆管进行热老化。

$$\gamma \frac{T_1 - T_2}{A} = e^{\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (4)$$

式中, $\gamma$ 为温度系数, $A$ 为温度增量,取10 °C, $R$ 为普适气体常数, $T_1$ 为加速试验温度, $T_2$ 为贮存温度。

### 3 结论

(1)低湿加速热老化过程中,随着老化时间的增加,Al/Zr/KClO<sub>4</sub>点火药热分解活化能和热焓值下降。KClO<sub>4</sub>降解生成KClO<sub>3</sub>和KCl,Zr在热的作用下,表面进一步氧化生成ZrO<sub>2</sub>,导致有效活性组分降低。老化机理函数为 $n$ 级反应。

(2)在Al/Zr/KClO<sub>4</sub>老化过程中,Zr的氧化速率高于KClO<sub>4</sub>的降解速率,老化早期二者的速率较快,随着老化的进行,老化速率减缓,老化时间超过5年,老化趋于稳定,Zr的氧化反应程度大于KClO<sub>4</sub>降解的幅度。

#### 参考文献:

- [1] 祝明水,何碧,蒋小华,等.电爆管内燃烧过程数值模拟[J].高压物理学报,2007,80(2):193-198.  
ZHU Ming-Shui, HE Bi, JIANG Xiao-Hua, et al. Simulation of combustion process in the electric squib[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2007, 80(2): 193-198.
- [2] 谢力波,赵申东,汪晓雨.电爆管在航空反潜武器上的应用[J].设备管理与维修,2017,400(4):121-123.  
XIE Li-bo, ZHAO Shen-dong, WANG Xiao-yu. Application of electric explosion tube in aviation anti-submarine weapons[J]. *Equipment management and maintenance*, 2017, 400(4): 121-123.
- [3] 涂小珍,韦兴文,李秋萍,等.某电爆管贮存老化性能研究[J].火工品,2010,134(3):14-16.  
TU Xiao-zhen, WEI Xing-wen, LI Qiu-ping, et al. Study on aging performance of a squib during storage[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2010, 134(3): 14-16.
- [4] Fathollahi M, Behnejad H. A comparative study of thermal behaviors and kinetics analysis of the pyrotechnic compositions containing Mg and Al[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 120(2): 1483-1492.
- [5] Pourmortazavi S M, Fathollahi M, Hajjimsadrghi S S, et al. Thermal behavior of aluminum powder and potassium perchlorate mixtures by DTA and TG[J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 443(1): 129-131.
- [6] Pourmortazavi S M, Hajjimsadrghi S S, Kohsari I, et al. Thermal decomposition of pyrotechnic mixtures containing either aluminum or magnesium powder as fuel[J]. *Fuel*, 2008, 87(2): 244-251.
- [7] 胥会祥,李兴文,赵凤起,等.纳米金属粉在火炸药中应用进展[J].含能材料,2011,19(2):232-239.  
XU Hui-xiang, LI Xing-wen, ZHAO Feng-qi, et al. The effect of nano metal powders on the thermal decomposition kinetics of ammonium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 232-239.
- [8] 杨丰友,彭泓铮,黄开书,等.纳米金属粉及其复合物在火炸药中的研究应用进展[C]//2014(第六届)含能材料与钝感弹药技术学术研讨会,2014.  
YANG Feng-you, PENG Hong-zheng, HUANG Kai-shu, et al. The Research and Application Progress of Nano-metals and Their Compounds in Propellant[C]//2014(6th) Symposium on Energetic Materials and Insensitive Ammunition Technology, 2014.
- [9] LEE J-S, HSU C-K. The effect of different zirconium on thermal behaviors for Zr/KClO<sub>4</sub> priming composition[J]. *Thermochimica Acta*, 2001(367-368): 375-379.
- [10] Lee J-S. Thermal properties and firing characteristics of the Zr/KClO<sub>4</sub>/Viton A priming compositions[J]. *Thermochimica Acta*, 2002(392-393): 147-152.
- [11] 孙亚伦,刘璐,任慧,等.锆粉粒径对锆/高氯酸钾混合点火药热分解性能的影响[J].火工品,2015,165(4):34-37.  
SUN Ya-lun, LIU Lu, REN Hui, et al. The Effect of Zirconium Particle Size on Thermal Behaviors of Zr/KClO<sub>4</sub> Ignition Powder[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2015, 165(4): 34-37.
- [12] 孙亚伦,刘璐,任慧,等.锆粉对高氯酸钾热分解反应的影响[J].含能材料,2017,25(5):396-402.  
SUN Ya-lun, LIU Lu, REN Hui, et al. Effect of Zirconium Powder on Thermal Decomposition of KClO<sub>4</sub>[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(5): 396-402.
- [13] LEE J-S, HSU C-K, JAW K-S. The thermal properties of KClO<sub>4</sub> with different particle size[J]. *Thermochimica Acta*, 2001(367-368): 381-385.
- [14] JI X, LIU Y, LI Z, et al. Thermal behavior of Al/Zr/KClO<sub>4</sub> pyrotechnic compositions at high temperature[J]. *Thermochimica Acta*, 2018, 659: 55-58.
- [15] GNANAPRAKASH K, HAN B, YOH J J. Ignition and combustion behavior of zirconium-based pyrotechnic igniters and pyrotechnic delays under aging[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(3): 4373-4381.
- [16] SANBORN W B, BOYD D E, SORENSEN D N, et al. The accelerated aging of the pyrotechnic materials THPP and ZPP[C]//44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, F, 2008.
- [17] OH J, JANG S G, YOH J J. Towards understanding the effects of heat and humidity on ageing of a NASA standard pyrotechnic igniter[J]. *Scientific Reports*, 2019(9):10203.
- [18] KIM K M, CHOI S I, EOM K H, et al. Thermodynamic analysis on the aging of THPP, ZPP and BKNO<sub>3</sub> explosive charges in PMDs[J]. *Energies*, 2019, 12(2): 209.



- [19] HAN B H, KIM Y, JANG S G, et al. Thermochemical characterization of Zr/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pyrotechnic mixture under natural aging conditions[J]. *J Appl Phys*, 2019, 126(10): 9.
- [20] HAN B, GNANAPRAKASH K, PARK Y, et al. Understanding the effects of hygrothermal aging on thermo-chemical behavior of Zr-Ni based pyrotechnic delay composition[J]. *Fuel*, 2020, 281: 118776.
- [21] 梁杰. 吸湿性对典型含金属粉点火药性能影响研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2021.
- LIANG Jie. Research on the Influence of Hygroscopicity on the Performance of Typical Ignition Powder Containing Metallic Powder[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2021.
- [22] JUYOUNG O, JACK J Y. Insights into aging mechanism of Ti-metal based pyrotechnics and changes in thermo-kinetic characteristics [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38: 4441-4449.
- [23] STERN K H, BUFALINI M. Mechanism of the isothermal decomposition of potassium perchlorate [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1960, 64(11): 1781-1782.
- [24] CHRISTIAN P, ALBERTO V, FILIPPO M. Accelerated ageing of micron- and nano-sized aluminum powders: Metal content, composition and non-isothermal oxidation reactivity [J]. *Acta Astronautica*, 2019, 158: 397-406.
- [25] 代军, 晏华, 郭骏骏, 等. 低密度聚乙烯热氧化行为及老化动力学[J]. *塑料*, 2017, 46(1): 121-124+128.
- DAI Jun, YAN Hua, GUO Jun-jun, et al. Thermo-Oxidative degradation behavior and aging kinetics of low density polyethylene [J]. *Plastics*, 2017, 46(1): 121-124+128.

## Low Hygrothermal Aging Mechanism of Al/Zr/KClO<sub>4</sub> Ignition Agent

PENG Wei<sup>1,2</sup>, HU Zun-jian<sup>1,2</sup>, ZHAO Chuan-de<sup>2</sup>, SUN Yi<sup>1</sup>, XU Rui-juan<sup>2</sup>, WANG Xin-feng<sup>2</sup>

(1. School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, 621999, China)

**Abstract:** In order to study the low hygrothermal aging mechanism of Al/Zr/KClO<sub>4</sub> ignition agent, samples were aged at 85, 71, 60 °C and 50 °C. Thermal analysis, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM) X-ray spectroscopy (SEM-EDS) were used to analyze the thermal decomposition performance of Al/Zr/KClO<sub>4</sub> ignition agent and the changes of surface elements and morphology with temperature and time. The results show that some molecules on the surface of KClO<sub>4</sub> crystal are degraded to KClO<sub>3</sub> and KCl with the increase of aging time. The surface of Zr is further oxidized to ZrO<sub>2</sub> under the action of heat, and Al does not change significantly. Meanwhile, the surface morphology of each component did not change. The thermal decomposition activation energy and enthalpy of Al/Zr/KClO<sub>4</sub> ignition agent showed a decreasing trend with the increase of aging time. Compared with the unaged ignition agent, the activation energy decreased by 29.57 kJ·mol<sup>-1</sup> and the enthalpy decreased by 160 J·g<sup>-1</sup> after aging at 85 °C for 160 days. The aging mechanism function of ignition agent was obtained by fitting reaction rate, enthalpy value and surface element parameters of each component. It was found that the reaction rate, oxidation of Zr and degradation of KClO<sub>4</sub> could reflect the effect of time and temperature on low hygrothermal aging of ignition agent. The aging mechanism function was N-order reaction, the aging process is the oxidation of Zr and the degradation of KClO<sub>4</sub>. The oxidation rate and reaction degree of Zr is greater than the degradation of KClO<sub>4</sub>, and the aging activation energy was 95.86-128.90 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**Key words:** thermal aging; Al/Zr/KClO<sub>4</sub> ignition agent; thermal decomposition; surface element analysis; aging mechanism

**CLC number:** TJ55;O643

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023097

(责编: 高毅)